

BUNDEREPUBLIK DEU

PG/EP00/0851
CHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 NOV 2000
WIPO PCT

EP00/08514

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

199 43 858.7

Anmeldetag:

13. September 1999

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

10/070762

Bezeichnung:

Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden

IPC:

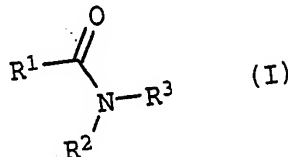
C 07 C 51/64

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, das durch gekennzeichnet ist, daß man die Carbonsäurechloride mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I)



15

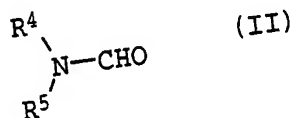
- in der R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht; R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R² und R³ gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylkette bedeuten, behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Behandlung der Carbonsäurechloride eine Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Carbonsäurechlorid-Menge, verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäureamid-hydrohalogenid N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit dem Carbonsäureamid-hydrohalogenid bei einer Temperatur von -15 bis 80°C und einem Druck von 0,5 bis 5,0 bar abs durchführt.

Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorvorstufe für das zu bildende Katalysator-Addukt ein N,N-disubstituiertes Formamid der allgemeinen Formel (II)



13.09.1999

Guy

2

in der R^4 und R^5 unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl oder R^4 und R^5 gemeinsam eine C_4 - oder C_5 -Alkylenkette bedeuten, einsetzt.

5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorvorstufe gemäß der allgemeinen Formel (II) N,N-Dimethylformamid einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid nach der Nutzung als Behandlungsmittel als Katalysatorvorstufe in der Carbonsäurechlorid-Synthese einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Carbonsäurechloride zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysator-Addukts stammen.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zu reinigende Carbonsäurechloride Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Önanthsäurechlorid, 2-Ethylbuttersäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Pelarionsäurechlorid, Isononansäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Neodecansäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Arachidinsäurechlorid, Linolsäurechlorid, Linolensäurechlorid, Behensäurechlorid und deren Mischungen einsetzt.

35

40

45

Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, welche aus der Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid stammen und zu Carbonsäurechloriden mit verbesserter Farbzahl führt.

10 Carbonsäurechloride sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese einer Vielzahl chemischer Produkte, insbesondere Pharmazeutika, Kosmetika, Tenside und Papierhilfsmittel. Sie können durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Chlorierungsmitteln, wie PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 oder COCl_2 hergestellt werden. Von technischer Bedeutung sind vor allem die Umsetzungen mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosgen.

Bei der Synthese über Phosphortrichlorid wird im allgemeinen ein
20 Reaktand (Carbonsäure oder Phosphortrichlorid) vorgelegt und der andere Reaktand (Phosphortrichlorid oder Carbonsäure) langsam zugeführt. Gegebenenfalls wird die Synthese in einer mit einem reaktionsinerten Lösungsmittel (z.B. Toluol) verdünnten Lösung durchgeführt. Nach Abtrennung der gebildeten phosphorigen Säure
25 erfolgt in der Regel keine destillative Reinigung des Carbonsäurechlorids. Der Zusatz eines Katalysators ist nicht erforderlich.

EP-A-0 296 404 beschreibt die Reinigung von rohen Carbonsäurechloriden, welche aus der Chlorierung mittels Phosphortrichlorid
30 stammen, bei der die Reaktionsprodukte mit Carbonsäureamid-hydrohalogeniden behandelt werden. Die Carbonsäurechlorid-Rohlösungen der Phosphortrichlorid-Route unterscheiden sich in der Zusammensetzung von denen der Phosgen- bzw. Thionylchloridroute erheblich. So weisen letztere auf:

35 einen wesentlich höheren Gehalt an störenden Nebenkomponenten.

40 unterschiedliche Zusammensetzung der Nebenkomponenten, durch die Wahl des Chlorierungs-Agens beeinflusst wird.

45 d zur unterschiedlichen Zusammensetzung der Nebenkomponenten, noch die Anwesenheit von Abbau- und/oder Folgeprodukten aus den eingesetzten Katalysator-Addukten.

Die Verwendung von Phosgen oder Thionylchlorid anstelle von Phosphortrichlorid führt in der Regel zu einem höheren Umsatz und einer besseren Selektivität. Beide Chlorierungsmittel haben gegenüber Phosphortrichlorid zudem den Vorteil, daß nur gasförmige Nebenprodukte gebildet werden, die entweder während der Synthese gasförmig entweichen oder durch Strippung mit einem Inertgas nach beendeter Reaktion vollständig ausgetrieben werden können. Desweiteren ist speziell Phosgen ein sehr preiswertes Chlorierungsmittel.

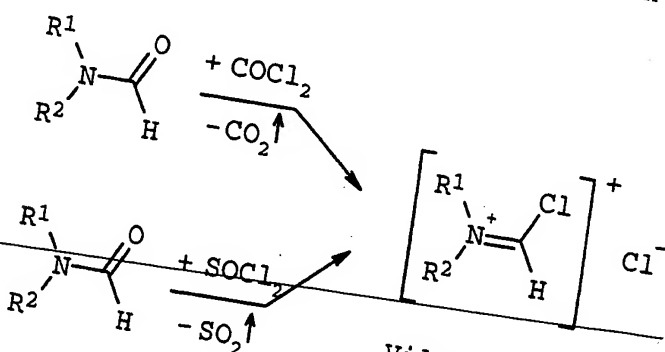
10

Im Gegensatz zu Phosphortrichlorid als Chlorierungsmittel sind Thionylchlorid und vor allem Phosgen weniger reaktiv. Die Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid wird daher zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bei der Herstellung durch Umsetzung mit Phosgen wird stets ein Katalysator eingesetzt. Für beide Chlorierungsmittel geeignete Katalysatorvorstufen sind N,N-disubstituierte Formamide und deren Hydrochloride, aber auch Pyridin oder Harnstoff. 20 Übersichten, betreffend die Chlorierung mittels Thionylchlorid, sind gegeben in M.F. Ansell in S. Patai, "The Chemistry of Acyl Halides", John Wiley and Sons, New York 1972, 35-69 und H.H. Bosshard et al., Helv. Chem. Acta 62 (1959) 1653-1658 sowie S.S. Pizey, Synthetic Reagents, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1974, ISBN 853120056, 321-557, speziell 333-335. Sowohl nach der Phosgen-Route als auch nach der Thionylchlorid-Route werden N,N-disubstituierte Formamide bevorzugt eingesetzt. Diese setzen sich mit den genannten Chlorierungsmitteln zu den sogenannten Vilsmeier-Salzen um.

30

35

40



Vilsmeier-Salz

Das Vilsmeier-Salz, das eigentlich reaktiver als das Carbonsäurechlorid reagiert mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäurechlorid. Dabei wird Formamid-Hydrochlorid gebildet, das wiederum mit Phosgen oder Thionylchlorid reagieren kann und weitere Katalyse für die Chlorierung von N,N-disubstituierten Formamid-Hydrochloriden ermöglicht.

45

Salze sind jedoch thermisch nicht sehr stabil, so daß es oberhalb von 80 bis 90°C zu Nebenreaktionen kommen kann.

Die bevorzugte Verwendung von N,N-disubstituierten Formamiden als Katalysatorvorstufe für die Phosgenierung von Carbonsäuren geht auch aus EP-A-0 367 050, EP-A-0 452 806, DE-A-4 337 785, EP-A-0 475 137 und EP-A-0 635 473 hervor.

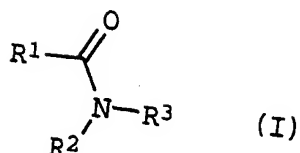
In Bezug auf die Farbzahl wirkt sich bei der Chlorierung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid der Einsatz von Katalysatoren nachteilig aus. Diese werden zwar nach der Chlorierung durch Phasentrennung abgetrennt, können aber in geringen Mengen im Produkt verbleiben und entweder selbst oder als Abbau- oder Folgeprodukte zu Gelbfärbungen der Carbonsäurechloride führen. Im allgemeinen werden daher die über Phosgen oder Thionylchlorid hergestellten Carbonsäurechloride destillativ zu weitgehend farblosen Produkten gereinigt. Eine solche Destillation ist nicht nur ein energie- und zeitaufwendiger Vorgang, sondern birgt auch noch eine Reihe weiterer Nachteile. Viele länger-kettige Carbonsäurechloride lassen sich nicht ohne partielle Zersetzung destillieren. Weiter ist bekannt, daß durch Zersetzung des im Destillationssumpf noch vorhandenen Katalysators die destillierten Produkte verunreinigt werden können. Größere Mengen an aufgepegeltem Katalysatorrückstand stellen bei der Destillation auch ein Sicherheitsrisiko dar, da in der Hitze die Gefahr einer spontanen Zersetzung besteht.

Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung der rohen Carbonsäurechloride ist die Behandlung mit Aktivkohlen. Diese absorptiven Reinigungsschritte sind jedoch technisch aufwendig und zudem nicht immer erfolgreich. Des weiteren fällt kontaminierter Feststoff an, welcher anschließend fachgerecht entsorgt werden muß.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, welche zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid stammen, zu entwickeln, welches die bekannten Nachteile nicht mehr besitzt. Carbonsäurechloriden mit verbesserter Farbzahl führt.

40 be wurde gelöst durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Addukts hergestellt wurden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Carbonsäurechloride mit einem Hydrohalogenid der allgemeinen Formel (I)

4



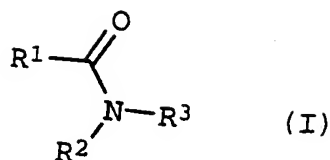
5

in der R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht; R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R² und R³ gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylkette bedeuten, behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verunreinigte Carbonsäurechloride, welche aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid stammen, in hoher Ausbeute und mit verbesserter Farbzahl extraktiv aufarbeiten. Unter verbesserter Farbzahl ist dabei bei erstmaliger Behandlung der Rohlösungen bei gesättigten Carbonsäurechloriden eine Verringerung der Farbzahl nach APHA auf weniger als 50% des ursprünglichen Wertes und bei ungesättigten Carbonsäurechloriden eine Verringerung der Iodfarbzahl auf weniger als 75% des ursprünglichen Wertes zu verstehen. Die Bestimmungen der Farbzahl nach APHA und der Iodfarbzahl werden in der Norm DIN EN 1557 (März 1997) beschrieben.

Die Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung kann sowohl räumlich als auch zeitlich von der Synthese der Rohlösung getrennt sein. Die Behandlung mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I) kann also auch in einem anderen Apparat als die Synthese des Carbonsäurechlorides durchgeführt werden. Synthese und Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung können zwar zeitlich direkt aufeinander folgen, es besteht aber auch die Möglichkeit einer zeitlichen Trennung von Stunden, Tagen, Monaten oder Jahren, so daß auch eine Zwischenlagerung oder ein Transport der Rohlösung eingeschlossen ist.

Zur Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird diese in einem Apparat, auch mit dem zuvor genutzten Reaktionsapparat identisch sein kann, mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I)



5

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R¹

Wasserstoff, oder C₁- bis C₃-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl oder 1-Methylethyl; besonders bevorzugt Wasserstoff;

15

R² und R³ unabhängig voneinander ein C₁- bis C₄-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl, oder gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette, konkret CH₂CH₂CH₂CH₂ oder CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂; besonders bevorzugt Methyl,

20

versetzt.

Wesentlich ist, daß die gegenseitige Löslichkeit der Carbonsäurechloride und der Hydrohalogenide der Carbonsäureamide (I) gering ist und sich zwei isonierbare Phasen ausbilden.

Die Menge der zuzugebenden Hydrohalogenide der Carbonsäureamide (I) ist von verschiedenen Faktoren, vor allem jedoch durch die Art des Carbonsäurechlorids selbst und die Menge an vorhandenen Nebenkomponenten in der Carbonsäurechlorid-Rohlösung, welche sich wiederum durch die Farbgebung bemerkbar macht, abhängig. Bezogen auf die Menge des Carbonsäurechlorids sind im allgemeinen 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% an Hydrohalogenid der Carbonsäureamide (I) einzusetzen.

Das Hydrohalogenid der Carbonsäureamide (I) wird bevorzugt das Hydrochlorid, besonders bevorzugt das Hydrochlorid von N,N-Dimethylformamid eingesetzt. Der molare Anteil von Hydrochlorid (als Bezogen auf das N,N-Dimethylformamid, liegt im Bereich zwischen 1 und 2,5. Bevorzugt eingesetzt wird ein molarer Anteil bis 2,0.

Die säurekatalysierte Hydrolyse der Carbonsäureamid-hydrohalogenide aus Carbonsäurechlorid (I) und Halogenwasserstoff kann sowohl vor Zugabe des Chlorids als auch nach dessen Zugabe erfolgen.

Die Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung mit den Hydrohalogeniden der Carbonsäureamide (I) erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -15 bis 80°C, bevorzugt -10 bis 40°C, besonders bevorzugt bei 0 bis 30°C und einem Druck von 0,5 bis 5 bar abs, bevorzugt 0,8 bis 1,2 bar abs unter intensiver Durchmischung. Die einzustellende Parameter richten sich dabei nach dem gewünschten Restgehalt an Carbonsäureamid-hydrohalogenid in der Carbonsäurechlorid-Phase und ist für jedes System mit den für den Fachmann bekannten Vorgehensweisen anzupassen. Die Zeitdauer richtet sich im wesentlichen nach der Löslichkeit der unerwünschten NebenkompONENTEN in der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase und ist ebenfalls am jeweiligen System zu bestimmen. Im allgemeinen wird die intensive Durchmischung für maximal 1 Stunde durchgeführt.

15 Die Behandlung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

(a) diskontinuierliche Behandlung:

20 Bei der diskontinuierlichen Behandlung gibt man die Carbonsäurechlorid-Rohlösung und die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase in einem Apparat zusammen und durchmischt das System intensiv wie oben beschrieben. Geeignete Apparate sind beispielsweise Rührkessel oder Phasentrenngefäße ("Mixer-Settler"). Nach Beendigung der Durchmischung erfolgt die Trennung der beiden Phasen. Diese kann nun im bereits eingesetzten Behandlungs- oder Mischungsapparat erfolgen oder in einem weiteren Apparat, beispielsweise einem Trenngefäß. Im allgemeinen haben sich beide Phasen nach maximal 2 Stunden getrennt und können nun isoliert werden.

(b) kontinuierliche Behandlung:

35 Bei der kontinuierlichen Behandlung führt man die Carbonsäurechlorid-Rohlösung und die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase kontinuierlich einem Behandlungs- oder Mischungsapparat zu. Die Behandlung kann in bekannter Weise in Rührkessel-Rührkesselkaskaden, statischen Mischern, Phasentrenngefäßen ("Mixer-Settler") oder flüssig-flüssig-Extraktionskaskaden (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 9th edition, 1998, Electronic Release, Liquid-liquid extractions) erfolgen. Eine der zugeführten Menge beider Phasen, entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Apparat oder Mischungsapparat abgeführt. Dabei ist zu beachten, daß das Verhältnis zwischen Carbonsäurechlorid und Carbonsäureamid-hydrohalogenid nahezu konstant bleibt. Eine bestimmte Menge wird einem weiteren Apparat

Trenngefäß zur Trennung der beiden Phasen, zugeführt. Dabei kann auch eine Beruhigungszone zwischen Behandlungs- oder Mischungsapparat und Trenngefäß dazwischengeschaltet sein. Dem Trenngefäß können beide Phasen separat entnommen werden.

5

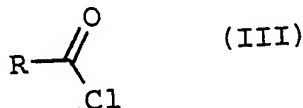
~~Zur Abtrennung der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phase können auch geeignete Filter, wie beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt werden. Die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann gegebenenfalls erneut zur~~
10 ~~Extraktion eingesetzt werden, wobei die in die Carbonsäurechlorid-Phase übergegangene Menge an Halogenwasserstoff vorteilhaft zu ersetzen ist.~~

Die derart behandelten Carbonsäurechlorid-Lösungen zeigen gegen-
15 über den unbehandelten eine verbesserte Farbzahl und können nun entweder direkt für weitere Synthesestufen eingesetzt werden oder bei Bedarf noch weiteren Behandlungsprozeduren unterzogen werden. Hierzu seien ohne Limitierung genannt die erneute Behandlung mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden (I) nach dem
20 ~~erfindungsgemäßen Verfahren, die Destillation oder die Adsorp-~~
~~tionsreinigung.~~

~~In einer weiteren Ausführungsform wird die abgetrennte Carbon-~~
~~säureamid-hydrohalogenid-Phase anschließend als Katalysatorvor-~~
25 ~~stufe zur Bildung des Katalysator-Addukts aus Phosgen bzw.~~
~~Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid eingesetzt.~~
~~Hierzu behandelt man die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohaloge-~~
~~nid-Phase mit Phosgen bzw. Thionylchlorid, um es anschließend als~~
~~Katalysator-Addukt einzusetzen.~~

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Carbonsäurechloride sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (III)



der R für folgende Reste steht:

als C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte
enten:

ter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest
30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methyl-
yl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl,
hylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl,

6

Die Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung mit den Hydrohalogeniden der Carbonsäureamide (I) erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -15 bis 80°C, bevorzugt -10 bis 40°C, besonders bevorzugt bei 0 bis 30°C und einem Druck von 0,5 bis 5 bar abs, bevorzugt 0,8 bis 1,2 bar abs unter intensiver Durchmischung. Die einzustellende Parameter richten sich dabei nach dem gewünschten Restgehalt an Carbonsäureamid-hydrohalogenid in der Carbonsäurechlorid-Phase und ist für jedes System mit den für den Fachmann bekannten Vorgehensweisen anzupassen. Die Zeitdauer richtet sich im wesentlichen nach der Löslichkeit der unerwünschten Nebenkomponenten in der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase und ist ebenfalls am jeweiligen System zu bestimmen. Im allgemeinen wird die intensive Durchmischung für maximal 1 Stunde durchgeführt.

15 Die Behandlung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

(a) diskontinuierliche Behandlung:

20 Bei der diskontinuierlichen Behandlung gibt man die Carbonsäurechlorid-Rohlösung und die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase in einem Apparat zusammen und durchmischt das System intensiv wie oben beschrieben. Geeignete Apparate sind beispielsweise Rührkessel oder Phasentrenngefäße ("Mixer-Settler"). Nach Beendigung der Durchmischung erfolgt die Trennung der beiden Phasen. Diese kann nun im bereits eingesetzten Behandlungs- oder Mischungsapparat erfolgen oder in einem weiteren Apparat, beispielsweise einem Trenngefäß. Im allgemeinen haben sich beide Phasen nach maximal 2 Stunden getrennt und können nun isoliert werden.

(b) kontinuierliche Behandlung:

35 Bei der kontinuierlichen Behandlung führt man die Carbonsäurechlorid-Rohlösung und die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase kontinuierlich einem Behandlungs- oder Mischungsapparat zu. Die Behandlung kann in bekannter Weise in Rührkesseln, Rührkesselkaskaden, statischen Mischern, Phasentrenngefäßen ("Mixer-Settler") oder flüssig-flüssig-Extraktionskolonnen (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1998, Electronic Release, Liquid-liquid-extraction) erfolgen. Eine der zugeführten Menge beider Phasen entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Behandlungs- oder Mischungsapparat abgeführt. Dabei ist darauf zu achten, daß das Verhältnis zwischen Carbonsäurechlorid und Carbonsäureamid-hydrohalogenid nahezu konstant bleibt. Die entnommene Menge wird einem weiteren Apparat, beispielsweise einem

Trenngefäß zur Trennung der beiden Phasen, zugeführt. Dabei kann auch eine Beruhigungszone zwischen Behandlungs- oder Mischungsapparat und Trenngefäß dazwischengeschaltet sein. Dem Trenngefäß können beide Phasen separat entnommen werden.

5

Zur Abtrennung der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phase können auch geeignete Filter, wie beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt werden. Die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann gegebenenfalls erneut zur Extraktion eingesetzt werden, wobei die in die Carbonsäurechlorid-Phase übergegangene Menge an Halogenwasserstoff vorteilhaft zu ersetzen ist.

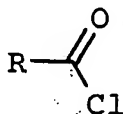
Die derart behandelten Carbonsäurechlorid-Lösungen zeigen gegenüber den unbehandelten eine verbesserte Farbzahl und können nun entweder direkt für weitere Synthesestufen eingesetzt werden oder bei Bedarf noch weiteren Behandlungsprozeduren unterzogen werden. Hierzu seien ohne Limitierung genannt die erneute Behandlung mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden (I) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die Destillation oder die Adsorptivreinigung.

In einer weiteren Ausführungsform wird die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase anschließend als Katalysatorvorstufe zur Bildung des Katalysator-Addukts aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid eingesetzt. Hierzu behandelt man die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase mit Phosgen bzw. Thionylchlorid, um es anschließend als Katalysator-Addukt einzusetzen.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Carbonsäurechloride sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (III)

35



(III)

in der R für folgende Reste steht:

40

C₁- bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl,

45

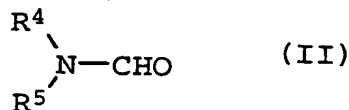
10

2-Ethylhexansäurechlorid (R gleich 1-Ethylpentyl), Pelargonsäurechlorid (R gleich Octyl), Isononansäurechlorid (R gleich 2,4,4-Trimethylpentyl), Caprinsäurechlorid (R gleich Nonyl), Neodecansäurechlorid (R gleich 1,1-Dimethylheptyl), Laurinsäurechlorid (R gleich Undecyl), Myristinsäurechlorid (R gleich Tridecyl), Palmitinsäurechlorid (R gleich Pentadecyl), Stearinsäurechlorid (R gleich Heptadecyl), Ölsäurechlorid (R gleich cis-8-Heptadecenyl), Linolsäurechlorid (R gleich cis,cis-8,11-Heptadecadienyl), Linolensäurechlorid (R gleich cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl), Arachidinsäurechlorid (R gleich Nonadecyl) und Behensäurechlorid (R gleich Henicosyl) sowie deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft einzusetzenden Carbonsäuren gemäß Formel (III) ergeben sich aus den oben beschriebenen Definitionen für R.

Bei der Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung wird als Katalysator ein sogenanntes Katalysator-Addukt eingesetzt, welches aus der Umsetzung von Phosgen oder Thionylchlorid mit einem N,N-disubstituierten Formamid stammt. Letzteres, welches auch als Katalysatorvorstufe zu bezeichnen ist, ist bestimmt durch die allgemeine Formel (II)

25



in der R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein C₁- bis C₄-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl, oder gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette, konkret CH₂CH₂CH₂CH₂ oder CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, bedeuten. Bevorzugt eingesetzt wird N,N-Dimethylformamid.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Carbonsäurechloride aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren nach dem Stand der Technik.

Die Bildung des Katalysator-Addukts kann sowohl in dem Apparat erfolgen, in dem die Chlorierung durchgeführt wird, als auch vorgelagert in einem anderen Apparat. Im letztgenannten Fall wird eine bestimmte Menge des N,N-disubstituierten Formamids in einem separaten Apparat vorgelegt, mit der gewünschten Menge an Phosgen oder Thionylchlorid beaufschlagt und anschließend dem eigentli-

chen Reaktionsapparat zugeführt. Im erstgenannten Fall wird die beschriebene Prozedur direkt im Reaktionsapparat durchgeführt.

Die Umsetzung der Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart des beschriebenen Katalysator-Addukts kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen. In der Phosgen-Variante ist ein Molverhältnis zwischen dem Katalysator-Addukt und der Carbonsäure von 0,05 bis 2,0, bevorzugt 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 einzustellen, in der Thionylchlorid-Variante ein Molverhältnis von 0,001 bis 0,05, bevorzugt 0,001 bis 0,01. In beiden Varianten wird die Umsetzung durchgeführt bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, bevorzugt zwischen 30 und 80°C, besonders bevorzugt zwischen 30 und 70°C und einem Druck zwischen 0,5 und 2,0 bar abs, bevorzugt 0,8 bis 1,2 bar abs, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck. Die insgesamt zugegebene Menge an Phosgen oder Thionylchlorid beträgt 1,0 bis 2,0 der Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, bevorzugt 1,0 bis 1,3 der Molmenge der eingesetzten Carbonsäure.

20 (a) Diskontinuierliche Herstellung:

Bei der diskontinuierlichen Herstellung wird das Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Carbonsäure und dem Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid der Formel (II), in einem Reaktionsapparat beispielsweise in einem Rührkessel, vorgelegt und auf Reaktionstemperatur und gegebenenfalls auf Reaktionsdruck gebracht. Nun wird die gewünschte Menge an flüssigem oder gasförmigem Phosgen oder Thionylchlorid über einen bestimmten Zeitraum zugegeben. Der Zeitbedarf für die Zugabe des Chlorierungsmittels richtet sich nach der Reaktionsgeschwindigkeit und kann im allgemeinen auf wenige Stunden begrenzt werden. Anschließend läßt man die Reaktionslösung im allgemeinen 1 bis 2 Stunden absitzen und trennt die beiden Phasen voneinander. In der Regel befindet sich die Carbonsäurechlorid-enthaltende Phase oben, die Katalysator-Addukt-enthaltende unten.

(b) Kontinuierliche Herstellung:

Für die kontinuierliche Fahrweise geeignete Reaktionsapparate sind beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden oder im Gegenstrom betriebene Reaktionskolonnen. Bei Verwendung eines Rührkessels legt man die Carbonsäure und das Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid der Formel (II), vor, stellt die gewünschte Reaktionstemperatur und gegebenenfalls den ge-

12

- 5 wünschten Reaktionsdruck ein und gibt flüssiges oder gasförmiges Phosgen oder Thionylchlorid zu. Nach Einleiten einer der Carbonsäure etwa äquivalenten Menge an Chlorierungsmittel beginnt man gleichzeitig Carbonsäure und das Katalysator-Addukt sowie eine, im wesentlichen der zugeführten Carbonsäure äquimolaren Menge an Phosgen bzw. Thionylchlorid, zuzufahren.
-
- 10 Eine der zugefahrenen Reaktanden entsprechende Menge des Reaktionsvolumens wird dem Reaktionsapparat, beispielsweise über eine Standhaltung, entnommen und in ein Trenngefäß geleitet. Im Trenngefäß kann das Carbonsäurechlorid der Formel (III) als obere Phase kontinuierlich entnommen und das Katalysator-Addukt als untere Phase kontinuierlich dem Reaktor zurückgeführt werden. Bei der Reaktionsführung ist darauf zu achten, daß das durch die Reaktionsabgase mitgerissene Chlorierungsmittel durch zusätzlich zugeführtes ausgeglichen wird.
- 15
- 20 Die Abtrennung der Katalysatorphase kann bei Temperaturen von -15°C bis 40°C, bevorzugt -10 bis 30°C, besonders bevorzugt -5 bis 20°C erfolgen. Die obere, Carbonsäurechlorid-haltige Phase wird im folgenden als Carbonsäurechlorid-Rohlösung bezeichnet. Zur Abtrennung der Katalysator-Phase können auch geeignete Filter, wie beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt werden.
- 25
- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren schließt nicht aus, daß auch Carbonsäuren anderen Ursprungs in geringem Umfang zugeführt werden können.
- 35 Bevorzugt werden die zur Reinigung eingesetzten Carbonsäurechloride gemäß Formel (III) zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart des beschriebenen Katalysator-Addukts gewonnen.
-
- 40 In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung durch Umsetzung der Carbonsäure mit Phosgen wird das Katalysator-Addukt, welches durch Einleiten von Phosgen in N,N-disubstituiertes Formamid gewonnen werden kann, in einem Rührkessel vorgelegt und mit der Carbonsäure versetzt. Nach Einstellung der gewünschten Reaktionsbedingungen Temperatur und gegebenenfalls Druck wird die für die Reaktion erforderliche Menge gasförmigen oder flüssigen Phosgens unter Rühren innerhalb der gewünschten Zeit kontinuierlich zugeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Rührkesselinhalt zur Phasentrennung in ein Trenngefäß überführt. Der Rührkessel steht somit einem weiteren Reaktionsansatz zur Verfügung. Nach etwa 1 bis 2 Stunden haben sich die beiden Phasen deutlich voneinander
- 45

getrennt. Die untere Phase, welche in der Regel die katalysatorhaltige Phase ist, wird abgetrennt und die Carbonsäurechlorid-Phase, welche als Carbonsäurechlorid-Rohlösung bezeichnet wird, isoliert.

5

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Reinigung wird die Carbonsäurechlorid-Rohlösung in einen Rührkessel überführt, mit dem Carbonsäureamid versetzt und unter Rühren die gewünschte Menge Halogenwasserstoff eingeleitet. Dabei bildet sich eine zweite Phase, welche überwiegend aus dem Carbonsäureamid-hydrohalogenid besteht. Alternativ kann auch separat hergestelltes Carbonsäureamid-hydrohalogenid zugegeben werden. In dieser zweiten, Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phase lösen sich unter Rühren die unerwünschten, farbgebenden Nebenkomponenten des Carbonsäurechlorids. Durch Abschalten des Rührers oder Überführung in ein weiteres Trenngefäß werden die beiden Phasen getrennt. Die Carbonsäurechlorid-haltige Phase kann nun, falls erforderlich, einer weiteren Reinigung, beispielsweise einer erneuten Extraktion mit Carbonsäureamid-hydrohalogenid, oder einer Entfernung gelösten Halogenwasserstoffs, beispielsweise durch Strömen mit Inertgas, wie z.B. Stickstoff oder Argon oder durch Evakuierung, unterzogen werden. Die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann gegebenenfalls erneut zur Extraktion eingesetzt werden. Falls ein N,N-disubstituiertes Formamid eingesetzt wird, welches mit der Katalysatorvorstufe identisch ist, so kann auch eine Beladung mit Phosgen und anschließendem Einsatz als Katalysator-Addukt in der Carbonsäurechlorid-Synthese erfolgen. Gleichzeitig ist auch eine partielle Ausschleusung zur Entfernung der angereicherten, farbgebenden Verunreinigungen möglich. Die ausgeschleuste Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann weiterhin auch einer Entsorgung oder destillativen Reinigung zur Abtrennung der Verunreinigungen zugeführt werden.

35 In einer weiteren allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung durch Umsetzung der Carbonsäure mit Phosgen werden in einem Rührkessel die Carbonsäure, rückgeführtes Katalysator-Addukt und gasförmiges oder flüssiges Phosgen unter den gewünschten Reaktionsbedingungen unter Rühren kontinuierlich zugeführt. Einer der zugeführten Menge entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Rührkessel entnommen und einem Trenngefäß zugeführt. Aus diesem wird die katalysatorhaltige Phase, welche sich in der Regel unten befindet, kontinuierlich abgetrennt und erneut dem Rührkessel zugeführt. Zur Entfernung von Verunreinigungen ist es vorteilhaft, einen kleinen Teil zwischen 1 und 10 Gew.-% auszuschleusen und durch eine frische Katalysatorvorstufe zu ersetzen. Die Carbon-

säurechlorid-Rohlösung wird ebenfalls kontinuierlich dem Trenngefäß entnommen.

In einer weiteren allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Reinigung wird die Carbonsäurechlorid-Rohlösung zur Extraktion einer Rührkesselskaskade, mit z.B. 2 Rührkesseln zugeführt. Parallel zur Zufuhr der Carbonsäurechlorid-Rohlösung wird in den ersten Rührkessel rückgeführtes Carbonsäureamid-hydrohalogenid zugegeben. Zum Ersatz ausgetragenen Halogenwasserstoffs wird in den ersten Rührkessel gasförmiger Halogenwasserstoff eingeleitet. Nach Durchlaufen der einzelnen Kaskadenstufen gelangt der Ablauf des letzten Rührkessels in ein Trenngefäß, wo sich beide Phasen voneinander trennen. Die Carbonsäurechlorid-haltige Phase wird kontinuierlich entnommen und wie unter der diskontinuierlichen Variante beschrieben weiterverarbeitet. Die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase wird ebenfalls kontinuierlich entnommen und dem ersten Rührkessel wieder zugeführt. Zur Entfernung der extrahierten Verunreinigungen ist es vorteilhaft, einen Teil zwischen 1 und 20 Gew.-% auszuschleusen und durch frisches Carbonsäureamid oder dessen Hydrohalogenid zu ersetzen.

Wesentlich bei der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung ist dabei der überraschende Effekt, daß sich gerade die farbgebenden Komponenten in der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phase erheblich besser lösen als in der Carbonsäurechlorid-haltigen Phase.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt bereits durch eine einmalige Extraktion zu einer wesentlichen Verringerung der Farbzahl, so daß die derart gereinigten Carbonsäurechloride in der Regel ohne Destillation oder Adsorptivbehandlung für Folgereaktionen eingesetzt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sehr effektiv und wirtschaftlich durchführen. Durch Umgehung der nach Stand der Technik üblichen Destillation werden sowohl Investitions- und Energiekosten eingespart als auch in der Regel eine höhere Ausbeute an gereinigtem Carbonsäurechlorid erreicht. Für destillationsempfindliche Carbonsäurechloride eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Synthese im technischen Maßstab.

Beispiele

Synthese 1: Herstellung von N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid

Die Synthese von N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid ist in I.S. Kislina et al., Russ. Chem. Bl., EN, 43(9), 1994, 1505-1507 beschrieben. 365,5 g (5,0 mol) N,N-Dimethylformamid (DMF) wurden

15

in eine Rührapparatur vorgelegt und auf 45°C erwärmt. Anschließend wurde unter Rühren gasförmiges HCl bis zum Einsetzen von Abgasmenge eingeleitet. Es wurde eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten, die nach der Elementaranalyse einer Zusammensetzung von 5 DMF*2HCl entsprach.

~~Verfahren 1: Diskontinuierliche Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung über Phosgen~~

- 10 Zur Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösungen nach diskontinuierlichem Verfahren wurden jeweils 2 bis 5 mol der entsprechenden Carbonsäuren in eine Rührapparatur vorgelegt und mit 10 bis 50 mol-% bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure mit N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf
- 15 eine Temperatur von 25 bis 45°C gebracht und unter Atmosphärendruck gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nachdem die, bezogen auf die vorgelegte Carbonsäuremenge, stöchiometrische Menge an Phosgen zuzüglich des gewünschten Überschusses eingeleitet wurde, wurde die weitere Zufuhr gestoppt und das System bei ausgeschaltetem Rührer 2 Stunden stehen gelassen. Nach Trennung der beiden
- 20 Phasen wurde die Carbonsäurechlorid-Rohlösung als obere Phase isoliert und die Farbzahl nach APHA bestimmt.

~~Verfahren 2: Kontinuierliche Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung über Phosgen~~

- Zur Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösungen nach kontinuierlichem Verfahren wurden jeweils 0,75 mol/h der entsprechenden Carbonsäuren, 30 g/h rückgeführtes Katalysator-Addukt sowie
- 30 0,75 bis 0,80 mol/h gasförmiges Phosgen bei einer Temperatur von 45°C und einem Druck von 1 bar abs in eine Rührapparatur eingeleitet. Durch die vorhandene Standregelung wurde die entsprechende Menge an Reaktionsgemisch abgeführt und in ein Trenngefäß geleitet. Die untere, katalysatorhaltige Phase wurde rückgeführt. Die
- 35 obere, carbonsäurechloridhaltige Phase wurde als Carbonsäurechlorid-Rohlösung isoliert und die Farbzahl nach APHA bestimmt.

~~Beispiel 1: Reinigung von Laurinsäurechlorid~~

- 40 Aus Laurinsäure und Phosgen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Laurinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 268 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Laurinsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl
- 45 betrug nur noch 48 APHA.

16

Beispiel 2: Reinigung von Kokosfettsäurechlorid

Aus Kokosfettsäure (Handelsname HK 8-18, Fa. Henkel), welche im wesentlichen aus Laurinsäure und Myristinsäure besteht, und Phos-
5 gen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Kokosfettsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 399 APHA hergestellt.
~~200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Syn-~~
these 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Kokosfettsäurechlorid-Phase wurde mit
10 Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 64 APHA.

Beispiel 3: Reinigung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

15

Aus Pelargonsäure (Nonansäure) und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Pelargonsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 301 APHA hergestellt. 90 g dieses Produkts wurden mit 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur
20 intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pelargonsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 55 APHA. Eine Wiederholung der Extraktion mit weiteren 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 führte zu einer Farbzahl von 36 APHA. Nach einer dritten, analog durch-
25 geführten Extraktion betrug die Farbzahl nur noch 30 APHA.

Beispiel 4: Reinigung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

30 Aus Pelargonsäure (Nonansäure) und Phosgen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Pelargonsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 118 APHA hergestellt. 90 g dieses Produkts wurden mit 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt.
35 Die Pelargonsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 50 APHA. Eine Wiederholung der Extraktion mit weiteren 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 führte zu einer Farbzahl von 48 APHA. Nach einer dritten, analog durchgeführten Extraktion betrug die Farbzahl 45 APHA.

40

Beispiel 5: Reinigung von Pivalinsäurechlorid

Aus Pivalinsäure und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Pivalinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von
45 361 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pivalinsäurechlorid-

rid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 35 APHA.

5 Beispiel 6: Reinigung von Pivalinsäuresäurechlorid (Wiederholung)

Aus Pivalinsäure und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Pivalinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 2409 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv ge-
10 rührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pivalinsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nun 83 APHA.

Da im Vergleich zu Beispiel 5 im vorliegenden Beispiel von einer
15 Rohlösung mit einer höheren Farbzahl ausgegangen wurde, wurde auch eine gereinigte Lösung mit höherer Farbzahl erhalten. Die Abreicherung der farbigen Komponenten ist in beiden Beispielen jedoch vergleichbar.

20 Beispiel 7: Reinigung von Ölsäuresäurechlorid

Aus Ölsäure und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Ölsäurechlorid-Rohlösung mit einer Rohfarbzahl von 38 hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid
25 aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Ölsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Rohfarbzahl betrug nur noch 26.

30 Beispiel 8: Reinigung von Palmitinsäurechlorid

Aus Palmitinsäure und Phosgen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Palmitinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 202 APHA hergestellt. 20 ml dieses Produkts wurden mit 5 ml
35 DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Palmitinsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 82 APHA.

40 Beispiel 9: Reinigung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

158 g (1,0 mol) Pelargonsäure wurden mit 0,4 g (0,005 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt und auf 50°C erwärmt. Bei 50°C wurden
45 innerhalb von 45 Minuten insgesamt 125 g (1,05 mol) Thionylchlorid zugetropft. Nach einer Nachreaktionszeit von 30 Minuten bei 50°C wurde bei 50°C eine Stunde lang Stickstoff durchgeleitet